

PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願



<p>(51) 国際特許分類6 C23C 14/34, 14/38</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO97/08359</p> <p>(43) 国際公開日 1997年3月6日(06.03.97)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP96/00767</p> <p>(22) 国際出願日 1996年3月25日(25.03.96)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平7/215074 1995年8月23日(23.08.95) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 旭硝子株式会社(ASAHI GLASS COMPANY LTD.)(JP/JP) 〒100 東京都千代田区丸の内二丁目1番2号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者：および (75) 発明者／出願人 (米国についてのみ) 木田音次郎(KIDA, Otojiro)(JP/JP) 光井 彰(MITSUI, Akira)(JP/JP) 鈴木枝里(SUZUKI, Eri)(JP/JP) 大崎 壽(OSAKI, Hisashi)(JP/JP) 林 篤(HAYASHI, Atsushi)(JP/JP) 〒221 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社 中央研究所内 Kanagawa, (JP)</p>		<p>(74) 代理人 弁理士 山本量三, 外(YAMAMOTO, Ryoza et al.) 〒101 東京都千代田区神田東松下町38番地 島本鋼業ビル Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 JP, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54)Title: TARGET, PROCESS FOR PRODUCTION THEREOF, AND METHOD OF FORMING HIGHLY REFRACTIVE FILM</p> <p>(54)発明の名称 ターゲットとその製造方法および高屈折率膜の形成方法</p> <p>(57) Abstract A target to be used in forming a transparent thin oxide film having a high refractive index by direct-current sputtering and a method of forming the film by using the target. Although it has been a practice to form a highly refractive film by direct-current sputtering wherein a metallic target is sputtered in an oxygenic atmosphere, this method is problematic owing to the extremely low speed of film formation. An alternative method therefor comprises using oxide ceramics as the target, but this method is also problematic in that the ceramics are nonconductive and hence direct-current sputtering is difficult. The invention method enables a highly refractive film to be produced rapidly by direct-current sputtering by using a target mainly comprising a metal oxide, MO_x, wherein oxygen is contained in a stoichiometrically insufficient quantity and M represents at least one metal selected among Ti, Nb, Ta, Mo, W, Zr and Hf.</p>		

(57) 要約

本発明は、高屈折率を有する酸化物透明薄膜を直流スパッタリング法で形成する場合に用いるターゲットとその製造方法およびこのターゲットを用いて高屈折率膜を形成する方法に関する。

高屈折率膜を直流スパッタリング法で成膜する場合、金属質ターゲットを酸素を含む雰囲気中でスパッタリングするのが現状であるが、成膜速度はきわめて遅く、また、これを解決するために、酸化物セラミックスをターゲットとする方法もあるが、酸化物セラミックスは導電性がなく、直流スパッタリングが困難であるという問題があった。

本発明は、ターゲット材を、化学式 MO_x で表される金属酸化物を主成分とし、 MO_x は化学量論的組成より酸素が不足している金属酸化物であつて、MはTi、Nb、Ta、Mo、W、ZrおよびHfからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属とすることによって、直流スパッタリングによる高屈折率膜の成膜の高速化を行った。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出版をパンフレット第一頁にPCT加盟国を特定するために使用されるコード

AL	アルバニア	DE	ドイツ	LI	リヒテンシュタイン	PL	ポーランド
AM	アルメニア	DK	デンマーク	LC	セントルシア	PT	ポルトガル
AN	アンдорラ	EE	エストニア	LR	レソト	PR	プエルトリコ
AU	オーストラリア	FI	フィンランド	LS	レソト	RO	ルーマニア
AZ	アゼルバイジャン	FR	フランス	LT	リトアニア	RU	ロシア
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	イギリス	LV	ラトヴィア	SE	スウェーデン
BB	バハマ	GR	ギリシャ	MC	モナコ	SI	スロベニア
BE	ベルギー	GU	グアテマラ	MD	モルドバ	SK	スロバキア
BF	ブルキナファソ	HE	ハンガリー	MG	マダガスカル	SN	セネガル
BG	ブルガリア	IL	イスラエル	MK	マケドニア	TD	チャド
BR	ブラジル	IS	アイスランド	ML	マリ	TG	トーゴ
BS	バハマ	IT	イタリア	MN	モンゴル	TH	タイ
BT	ブータン	JP	日本	MR	モーリタニア	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	KE	ケニア	MW	マラウイ	TT	トリニダード・トバゴ
CC	ココス（パーム）	KR	韓国	MX	メキシコ	UA	ウクライナ
CH	スイス	KZ	カザフスタン	NE	ニジェール	UG	ウガンダ
CI	コート・ジボワール			NL	オランダ	US	アメリカ合衆国
CM	カメルーン			NZ	ニュージーランド	UZ	ウズベキスタン
CN	中国					VN	ベトナム
CU	キューバ						
CZ	チェコ共和国						

1
明 細 書

ターゲットとその製造方法および高屈折率膜の形成方法

技術分野

本発明は、高屈折率を有する酸化物透明薄膜を直流（DC）スパッタリング法で形成する場合に用いるターゲットとその製造方法およびこのターゲットを用いて高屈折率膜を形成する方法に関する。

背景技術

酸化物薄膜の光学的な応用は、単層の熱線反射ガラスや反射防止膜から始まり、さらに特定の波長の光が選択的に反射または透過するように設計した多層膜系の反射防止コート、反射増加コート、干渉フィルタ、偏光膜など多分野にわたっている。また、多層膜の一部に透明導電膜や金属、導電性セラミックス等の導電性や熱線反射などの各種機能を有する膜をはさむことにより、帯電防止や熱線反射、電磁波カットなどの機能をもたせた多層膜が検討されている。

多層膜の分光特性は各層の屈折率 n と膜厚をパラメータとして光学的設計され、一般的に、高屈折率膜と低屈折率膜を組み合わせ用いる。優れた光学特性を実現するには、高屈折率膜と低屈折率膜の屈折率 n の差が大きい方がよく、高屈折率膜として二酸化チタン（ $n=2.4$ ）、二酸化セリウム（ $n=2.3$ ）、二酸化ジルコニウム（ $n=2.2$ ）、五酸化ニオブ（ $n=2.1$ ）、五酸化タンタル（ $n=2.1$ ）、三酸化タングステン（ $n=2.0$ ）などが知られている。また、低屈折率膜としては二酸化ケイ素（ $n=1.46$ ）、フッ化マグネシウム（ $n=1.38$ ）などが知られている。

これらは、真空蒸着法や塗布法等で成膜できる。しかし、これらの成膜法は、大面積の基板上への均一な成膜は困難であり、建築用ガラスや自動車用ガラスまたはCRTやフラットディスプレイ等の大面積基板が必要な場合にはスパッタリング法が用いられることが多い。さらに、スパッタリング法の中でも特に直流放電を利用したDCスパッタリング法が大面積の成膜には最適である。

ところで、高屈折率膜をDCスパッタリング法で成膜する場合、導電性を有する金属質ターゲットを酸素を含む雰囲気中でスパッタリングする、いわゆる反応性スパッタリングを用いるのが現状である。しかし、この方法で得られる薄膜の成

膜速度はきわめて遅く、このため生産性が悪く、コストが高くなるという問題があった。

これを、解決するために、酸化物セラミックス（焼結体）をターゲットとする方法もあるが、一般に酸化物セラミックスは導電性がないためにDCスパッタリングが困難であった。

さらに、最近では要求されるスパッタリングターゲットも複雑な形状のものや、ターゲットの厚みを部分的に変化させたような高効率のプレーナーターゲットが必要とされており、一般的な焼結法により焼結体を得る方法は種々の形状、複雑な構造のターゲットの製造は困難であり、また原料混合、焼結、加工、ボンディングと長い工程を経て製作されるので、大がかりな製造治具が必要である。

さらに建築用の大面積ガラスのスパッタリングでは、生産性を上げるため高いスパッタリングパワーをかけ成膜速度を上げているが、この場合ターゲットの冷却が成膜速度を制限しているとともに、ターゲットの割れ、剥離等のトラブルが起きている。

これらの点を改良した新しいタイプのマグネトロン型回転カソードが知られている（特表昭58-500174参照）。これは、円筒状ターゲットの内側に磁場発生手段を設置し、ターゲットの内側から冷却しつつ、ターゲットを回転させつつスパッタリングするものである。該円筒状ターゲットの使用により、プレーナー型ターゲットより、単位面積あたり大きなパワーを投入でき、したがって高速成膜が可能とされている。

円筒状のターゲットホルダー上へのターゲット材の製作は、従来、ターゲット材が、金属や合金の場合には、よく行われていた。しかし、金属ターゲットの場合、各種のスパッタリング雰囲気で酸化物、窒化物、炭化物等の多層膜のコートができるが、異種雰囲気によりコート膜が損傷し、目的組成のものが得られず、また、低融点金属ターゲットではパワーをかけすぎると熔融してしまう等の欠点があるため、セラミックスのターゲット材が望まれていた。また、セラミックス焼結体を円筒状に製作して、基体にIn金属にて接合する方法もあるが、作りにくくコストもかかる。

特開昭60-181270には、溶射によるセラミックスのスパッタリングタ

ターゲットの製法が提案されているが、セラミックスと基体である金属との熱膨張の差が大きくて溶射膜を厚くできず、また使用時の熱ショックにより密着性が低下し、剥離する等の問題があった。

特開昭62-161945には、水プラズマ溶射法による各種酸化物からなる非導電性のセラミックス製スパッタリングターゲットの製造法が提案されている。該ターゲットは、高周波(RF)スパッタリング法用のターゲットであって、ターゲット自体は絶縁物である。また、該ターゲットは、アンダーコート等の工夫をしないとスパッタリング時に温度上昇とともに割れ、剥離が起り安定した成膜が難しくなる、また、成膜速度もきわめて遅い、などの欠点があった。

本発明は、任意の形状に対応でき、DCスパッタリングにて高屈折率膜を高速成膜できる導電性のスパッタリングターゲットとその製造方法および該ターゲットを用いた高屈折率膜の形成方法の提供を目的とする。

発明の開示

本発明は、基体と、基体上に形成されたターゲット材とからなるスパッタリングターゲットにおいて、ターゲット材は、化学式 MO_x で表される金属酸化物を主成分とし、 MO_x は化学量論的組成より酸素が不足している金属酸化物であって、MはTi、Nb、Ta、Mo、W、ZrおよびHfからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属であることを特徴とするスパッタリングターゲットを提供する。

本発明のターゲットは、導電性を有するためDCスパッタリング法に用いられ大面積にわたり均一で透明な高屈折率の膜を高速で成膜できる。本発明のターゲットはRFスパッタリング法にも用いることができる。

本発明のターゲットの MO_x のMがNbおよび/またはTaである場合には、xの範囲が $2 < x < 2.5$ であることが好ましい。これは、xが2.5では、完全に酸化している状態なのでターゲットは電気的に絶縁性であり、DCスパッタリングができなくなるので好ましくない。また、xが2以下では化学的に不安定であるのでターゲットとして好ましくない。Nb O_x を用いた場合には、高い成膜速度を実現でき、Ta O_x を用いた場合には、高い耐食性と高い耐擦傷性を有する膜を成膜できる。

前記と同様の理由から、本発明のターゲットの MO_x のMがMoおよび/またはWである場合には、 x の範囲が $2 < x < 3$ であることが、また、本発明のターゲットの MO_x のMがTi、ZrおよびHfからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属である場合には、 x の範囲が $1 < x < 2$ であることが好ましい。特に、 TiO_x を用いた場合には、極めて高い屈折率を有する膜の成膜を実現できる。

本発明のターゲットは、導電性を有しているためDCスパッタリング法を用いて成膜でき、大面積にわたり均一で透明な高屈折率の膜を高速で成膜できる。本発明のターゲットの室温の比抵抗は、スパッタリング中の放電を安定に行うため、 $10 \Omega \text{cm}$ 以下、特に $1 \Omega \text{cm}$ 以下が好ましい。比抵抗が $10 \Omega \text{cm}$ より大きいと放電が安定しにくい。

本発明のターゲットにおいては、前述した特徴を併せ持つように、2種以上の金属Mを用いた複合酸化物 MO_x も使用できる。

本発明のターゲットにおいては、 MO_x の金属M以外の金属の酸化物を添加物として添加することにより、高速成膜を維持したまま、屈折率や機械的、化学的特性などの膜の性能を変化させることができる。このような金属酸化物としては、Cr、Ce、Y、Si、AlおよびBからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属の酸化物が挙げられる。たとえば、Crは耐食性、Ceは紫外線カット性を付与することができる。

本発明のターゲットは、たとえば次のようにして作製できる。

NbO_x ターゲットの場合、 Nb_2O_5 粉末をホットプレス（高温高圧プレス）して焼結することにより、本発明のターゲットが形成される。この場合、粉末の粒径は $0.05 \sim 40 \mu\text{m}$ が適当である。なお、ホットプレスの雰囲気は非酸化雰囲気とすることが重要であり、ターゲット中の酸素含有量の調整が容易なことから、アルゴンや窒素が好ましい。また、水素を添加することもできる。ホットプレスの条件は、特に限定されないが、温度としては、 $800 \sim 1400^\circ\text{C}$ が好ましく、圧力としては $50 \sim 100 \text{kg/cm}^2$ が好ましい。

本発明はまた、基体上に、金属または合金からなるアンダーコートが形成され、アンダーコート上にターゲット材となるセラミックス層が形成されたスパッタ

リングターゲットの製造方法において、ターゲット材となるセラミックス層（以下、単にセラミックス層という）として、溶射用のセラミックス粉末（以下、単にセラミックス粉末という）を還元雰囲気下の高温プラズマガス中で、半熔融状態にしつつ、このガスによりアンダーコート上に輸送して付着させるプラズマ溶射により形成し、ターゲット材として、化学式 MO_x で表される金属酸化物を主成分とし、 MO_x は化学量論的組成より酸素が不足している金属酸化物であって、MはTi、Nb、Ta、Mo、W、ZrおよびHfからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属であるターゲット材を用いることを特徴とするスパッタリングターゲットの製造方法を提供する。

本発明は、セラミックス粉末を、プラズマ溶射装置を用いて半熔融状態にし基体上に付着させ、直接スパッタリング用ターゲットとなるセラミックス層を形成するものである。

したがって、成形工程、焼結工程、複雑な構造や種々の形状への加工工程、ボンディング工程を必要としない。セラミックス粉末が容易に入手できない複雑な化合物の場合には、化学的合成または固相反応を利用して作製できる。セラミックス粉末は、粉碎または造粒され、さらに分級され、溶射に適当な流動しやすい粒径に揃えられることで利用できる。

本発明で用いるセラミックス粉末は次の方法で作製できる。すなわち、平均粒径 $10\mu m$ 以下の TiO_2 粉末と、平均粒径 $10\mu m$ 以下の TiO_2 以外の金属酸化物粉末とを所定量秤量し、ポリビニルアルコール（PVA）等のバインダと水とを分散媒として、ボールミルを用いて3時間以上湿式混合してスラリーを作製し、スプレイドライヤにて乾燥し、 $10\sim 100\mu m$ 、好ましくは、 $20\sim 100\mu m$ 程度の粒径の粉末を得る。

また別の方法として、前記分散媒としてエタノールを用い、上記と同様にボールミルを用いて、 Nb_2O_5 粉末と TiO_2 粉末をエタノールと1時間以上湿式混合し、これをエバポレータにて乾燥し、次に、 $1000\sim 1200^\circ C$ の不活性雰囲気下で焼成後、分級して $10\sim 100\mu m$ 、好ましくは、 $20\sim 100\mu m$ 程度の粒径の粉末を得ることもできる。この粉末の組成は、焼成で還元されるが、後の還元雰囲気下でのプラズマ溶射中にさらに還元される。

これらのセラミックス粉末は、粒径が $100\mu\text{m}$ より大きいと、高温プラズマガス中で半熔融状態にしにくく、 $10\mu\text{m}$ より小さいと、プラズマ溶射時に、高温プラズマガス中に分散してしまい基体上に付着しにくくなる。

基体としては、ステンレス、銅またはチタンなどの種々の金属または合金が使用できる。ターゲット材料となるセラミックス粉末のプラズマ溶射に先だって、密着性向上のため、その基体の表面を Al_2O_3 や SiC の砥粒を用いてサンドブラストするなどにより荒らしておくことが好ましい。あるいは、これらの基体の表面をV溝状に加工した後、 Al_2O_3 や SiC の砥粒を用いて、サンドブラストしてより密着性を向上させることも好ましい。

基体表面を荒らした後に、溶射するターゲット材料と基体との熱膨張差を緩和し、また、機械的、熱的な衝撃による剥離にも耐えるよう密着性を高めるため、金属または合金からなるアンダーコートを形成しておく。

アンダーコートとしては、基体とターゲットとなる材料との中間の熱膨張係数を有する層（以下A層という）および／またはターゲットとなる材料に近い熱膨張係数を有する層（以下B層という）が用いられる。特に両方の層を形成し、基体／A層／B層／セラミックス層という構成とするのが最適である。アンダーコートもプラズマ溶射して形成することが好ましい。

アンダーコートがA層またはB層だけあっても、金属や合金は、脆くなく弾性が高いので、セラミックス層の基体への密着力を高めうる。B層の熱膨張係数は、セラミックス層の熱膨張係数 $\pm 2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ の範囲内であることが最適である。

アンダーコートの材料としては、 Mo 、 Ti 、 Ni 、 Nb 、 Ta 、 W 、 Ni-Al 、 Ni-Cr 、 Ni-Cr-Al 、 Ni-Cr-Al-Y 、 Ni-Co-Cr-Al-Y などの導電性粉末を採用できる。アンダーコートの膜厚は、 $30 \sim 100\mu\text{m}$ 程度が好ましい。

アンダーコートの材料は、セラミックス層の熱膨張係数に応じて変える必要がある。なお、基体として使用可能な銅やステンレス等の熱膨張係数は $17 \times 10^{-6} \sim 18 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ であり、チタンの熱膨張係数は $8.8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ である。

たとえば、本発明におけるセラミックス層（熱膨張係数 $6 \times 10^{-6} \sim 9 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ ）に対しては、アンダーコートA層の好ましい熱膨張係数は $12 \times 10^{-6} \sim 15 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ であり、その材料としては、Ni、Ni-Al、Ni-Cr、Ni-Cr-Al、Ni-Cr-Al-Y、Ni-Co-Cr-Al-Y等が挙げられる。

また、アンダーコートB層の好ましい熱膨張係数は $4 \times 10^{-6} \sim 11 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ であり、その材料としてはMo、Nb、Ta、W、Ti等が挙げられる。

またかかるアンダーコート材料中から、ターゲット材料に近い熱膨張係数を持つ材料と、基体に近い熱膨張係数を持つ材料とを傾斜組成的に変化させたアンダーコート層を設けることにより密着性がより高くなる。また、基体がチタンの場合は熱膨張係数が近いのでB層のみでもよい。

このアンダーコートの上にセラミックス粉末を還元雰囲気下の高温プラズマガス中、好ましくはAr、Ar+H₂、などの高温プラズマガス中で、半熔融状態にしつつ、このガスにより、上記アンダーコート上に輸送して付着させ、ターゲット材となるセラミックス層を形成する。これにより、酸化物セラミックス粉末は還元され、MO_xを主成分とするセラミックス層が得られる。

アンダーコートを形成することにより、セラミックス層との熱膨張差を緩和できるため、2～10mmの厚い膜厚でも剥離しないセラミックス層を形成できる。

アンダーコートを形成する際も前記と同様の理由から、高温プラズマガス中、好ましくは還元雰囲気下の高温プラズマガス中でのプラズマ溶射法により形成するのが好ましい。

また、プラズマ溶射法として水プラズマ溶射法はさらに有効である。この水プラズマ溶射法は先ずトーチに供給された高圧の水流が円部で円筒滑水流をつくり、この状態でカーボン陰極と鉄製回転陽極との間に電圧を印加し、強制的に直流アークを発生させ渦水流の内側表面の水を蒸発、分解後プラズマ状態となり連続的にプラズマアークを発生させるもので、そのプラズマアークは回転する円筒水流により絞りこまれ、エネルギー密度を高めながら、プラズマの急激な熱膨張により高温・高速の安定したプラズマジェット炎をノズルから噴出させるものであ

る。この溶射法はガスプラズマ密度と比較して、エネルギー密度が高いので、大量の原料粉末を一度に溶射できるためにターゲットの形成速度が速く、経済性も高い。また、肉厚品も容易に形成可能となる。

但し、還元性ガスによるプラズマ溶射と比較して還元力が弱いので、 MO_x の状態を得るためには、原料粉末の段階で還元されたものを用いる方が良い。

本発明はまた、前述のターゲットを用いた高屈折率膜の形成方法を提供する。

本発明のターゲットを用いて、Ar雰囲気中またはArと少量の O_2 の混合雰囲気中で、 $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-2}$ Torr程度の圧力でスパッタリングすると均一な透明膜を高速度で成膜できる。金属ターゲットを用いる場合には、酸素分圧の変化によって成膜速度や放電電流・電圧の不連続な変化であるヒステリシス現象が生ずるが、本発明のターゲットを用いた場合には、このようなヒステリシス現象は生じず、成膜時の成膜速度の制御がきわめて容易である。

金属ターゲットを用いて金属酸化物膜の成膜を行うと、吸収膜から化学量論的組成の透明膜へ変化する前後、あるいは、透明膜から吸収膜へ変化する前後において酸素ガス分圧の変化に対する成膜速度やスパッタリング電圧が、急激で不連続なヒステリシス様に変化する。したがって、安定に透明膜を得るためには、金属原子に対してかなり過剰な酸素ガスを導入する必要がある。

一方、本発明のターゲットは、酸化物で構成されており、かつ、化学量論的組成より少しだけ酸素不足になっている。したがって、透明金属酸化物膜の成膜を行う場合では、化学量論的組成より少しだけ不足している酸素を補えばよい。しかも、本発明のターゲットを用いた場合は、前記ヒステリシス様の変化が生じないため、供給する酸素ガス量を必要最低限、あるいはそれに近い量まで少なくできる。このため成膜速度の低下の原因と考えられる過剰な酸素原子のターゲット表面上への付着を小さくできるので成膜速度を速くできると考えられる。

本発明のように、溶射法でターゲットを製造する場合、酸化物粉末は熔融状態を経て、その後急冷、固化して、溶射物が基板上に積層される。このとき、結晶面の結晶成長速度に違いがあるため、溶射物に結晶配向が生ずる。つまり、面密度が低くて成長速度が速い面が、基板に沿った方向に早く結晶化するので、必然的に面密度が高くて成長速度が遅い面がスパッタリング面になるように結晶配向

が生ずる。

一方、面密度が高い方がスパッタリング効率がよくなるため、スパッタリング速度は速くなると考えられる。したがって、本発明による高い高速成膜性は、この結晶配向性が要因のひとつと考えられる。さらに、急冷、固化の際に粒内及び粒子間に欠陥層が無数に形成され、正常組織と比較してエッチングされやすいためにスパッタリング速度が大きくなると考えれる。

またこのようにして作製したスパッタリング用ターゲットは、セラミックス層から基体、さらにはカソード電極への熱伝導もよく、またセラミックス層は強固に基体上に密着している。したがって、成膜速度を上げるための高いスパッタリングパワーをかけた場合でも、冷却が充分に行われ、急激な熱衝撃によるセラミックス層の剥離、割れもなく、単位面積あたりに大きな電力を投入できる。

さらにセラミックス層の侵食ゾーンが薄くなっても、これらの薄くなった部分に、同材質のセラミックス層をプラズマ溶射することにより、元の状態に容易に再生できる。さらに、セラミックス層の厚みによる場所による分布を持たせることも容易であり、それによってターゲット表面での磁界の強さや温度分布を持たせて、生成する薄膜の厚み分布をコントロールすることもできる。

また、円筒状の基体を用いた場合には、ターゲットの侵食ゾーンが全面的になるためターゲットの利用効率もプレーナー型に比べ高いという利点がある。

発明を実施するための最良の形態

【実施例 1～7】

市販されている高純度の Nb_2O_5 粉末を準備し、カーボン製のホットプレス用型に充填し、アルゴン雰囲気中で、表 1 に示すような $1100^\circ\text{C} \sim 1400^\circ\text{C}$ の範囲の各種温度にて、1 時間保持し、ホットプレスを行った。このときのホットプレス圧力は 50 kg/cm^2 とした。ターゲット材として得られた焼結体の密度、比抵抗を測定した。

次に、得られた焼結体をメノウ乳鉢で粉碎し、空气中で 1100°C に加熱し、その重量増加を測定した。この空气中での加熱後には粉末が完全に酸化した Nb_2O_5 になっているとして、その重量増加分から、ホットプレス後の焼結体の酸素量を求めた。これらの結果を表 1 に示す。

【表 1】

実施例	ホットプレス温度 ($^\circ\text{C}$)	焼結体の密度 (g/cc)	焼結体の比抵抗 ($\Omega \text{ cm}$)	焼結体の酸素含有量 (NbO_x の x)
1	1100	4.00	0.30	2.498
2	1150	4.13	0.21	2.495
3	1200	4.20	0.15	2.490
4	1250	4.30	0.14	2.465
5	1300	4.36	0.12	2.465
6	1350	4.40	0.12	2.465
7	1400	4.42	0.12	2.465

【実施例 8～11】

実施例 3 の 1200°C でホットプレスした焼結体を直径 6 インチ、厚さ 5 mm の寸法に機械加工し、ターゲットを作製した。ターゲットは銅製のバックグプレートにメタルボンドで接着して用いた。

つぎに、このターゲットをマグネトロンDCスパッタリング装置に取り付けて、Nb₂O₅膜の成膜を行った。このときの条件は投入電力をDC 1 kW、背圧を 1×10^{-5} Torr、スパッタリング圧力を 2×10^{-3} Torrとして行った。スパッタリングガスには、アルゴンと酸素とが各種酸素濃度で混合されたガスを用いた。スパッタリングガス中の酸素ガスの割合は10～40体積%とした。酸素が10体積%より低いと膜は吸収性の膜となるため、透明な膜を得るには酸素が10体積%以上必要であった。

基板にはソーダライムガラスを用いた。また、基板は意図的な加熱は特に行わなかった。膜厚はおよそ100 nmとなるように行った。スパッタリング中の放電はきわめて安定しておりDCスパッタリングでも安定して成膜ができた。成膜後、膜厚を触針式の膜厚測定装置を用いて測定した。さらに、エリブソメータで膜の屈折率を測定した。このとき用いた光の波長は633 nmである。表2に、成膜速度および膜の屈折率を示す。なお、得られた膜はすべて透明で膜の光吸収は無かった。

表2の結果から明らかなように、本発明のターゲットを用いることにより高屈折率を有する透明なNb₂O₅膜が高速度で成膜できた。

【比較例1～3】

比較例1として、実施例8のターゲットの代わりに、金属チタンターゲットを用いて同様のスパッタリング成膜を行った。スパッタリングガス中の酸素ガスの割合は30体積%とした。チタンターゲットの場合、酸素が30体積%より低いと膜は吸収性の膜となり、透明な膜を得るには酸素が30体積%以上必要であった。したがって、透明膜が得られ、もっとも成膜速度の速い酸素割合である30体積%の場合について行った。

また、比較例2として、実施例8のターゲットの代わりに、金属ニオブターゲットを用いて同様のスパッタリング成膜を行った。金属ニオブターゲットの場合では、前記と同様の理由から30体積%の場合について行った。

比較例3として、一酸化チタン(TiO)ターゲット【密度：4.90 g/cc、比抵抗： $3.0 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ 、酸素含有量：25.0 wt%】を用いて、同様のスパッタリング成膜を行った。TiOターゲットの場合、酸素が20%よ

り低いと膜は吸収性となり、透明な膜を得るには酸素が20%以上必要であった。したがって、もっとも成膜速度の速い酸素割合20%の場合を選び行った。

表2の結果から明らかなように、比較例1～3の場合では、透明な Nb_2O_5 および TiO_2 の成膜速度は本発明のターゲットを用いた場合に比べ劣るものであった。

【表2】

	ターゲット	スパッタリング ガス中の酸素 含有割合 (体積%)	成膜速度 (nm/分)	屈折率
実施例8	NbO_x	10	85	2.3
実施例9	NbO_x	20	70	2.3
実施例10	NbO_x	30	40	2.3
実施例11	NbO_x	40	30	2.3
比較例1	Ti	30	6	2.4
比較例2	Nb	30	13	2.3
比較例3	TiO	20	7	2.4

【実施例12～15】

市販されている Nb_2O_5 粉末に、表3に示すように、Cr、Ce、Al、Siの酸化物を各種割合（酸化物／酸化物＋ Nb_2O_5 ）で添加して、 Nb_2O_5 粉末とボールミルで混合した。これら各種混合粉末をカーボン製のホットプレス用型に充填し、実施例3と同様の条件でホットプレスを行い焼結体を得た。

得られたそれぞれの焼結体について、密度、比抵抗を実施例1～7と同様にして測定した。結果を表3に示す。これらの焼結体を実施例8と同様にターゲットに作製して、スパッタリング成膜を行った結果は、成膜速度が30～90nm/分で、屈折率が2.3であった。

また、これらの焼結体の一部を酸溶解あるいはアルカリ熔融して、水溶液を調製し、ICP装置で焼結体の組成を分析した結果、混合粉末の仕込組成と焼結体の組成はほぼ一致していることを確認した。

【表 3】

実施例	添加物	添加物の 添加量 (重量%)	焼結体 の密度 (g/cc)	焼結体の 比抵抗 (Ω cm)
12	Cr_2O_3	20	4.52	0.45
13	CeO_2	20	4.70	0.30
14	Al_2O_3	5	4.42	0.20
15	SiO_2	5	4.21	0.20

【実施例 16】

なお、前記実施例 3 の NbO_x を TaO_x ($x=2.470$) に変えて、以下実施例 8～11 および実施例 12～15 と同様に行ったところ、同様の良好な結果が得られた。

また、 TaO_x ($x=2.470$) を、 MoO_x ($x=2.950$)、 WO_x ($x=2.955$)、 ZrO_x ($x=1.995$ で、8mol% の Y_2O_3 を添加したもの)、および HfO_x ($x=1.995$) にそれぞれ変えて同様に行ったところ、同様の良好な結果が得られた。

【実施例 17】

高純度 TiO_2 粉末 (平均粒径 $10\mu\text{m}$ 以下) を準備し、ボールミルにて PVA バインダと水とを媒体として 3 時間湿式混合し、得られたスラリーをスプレイドライヤを用いて造粒し、 $20\sim 100\mu\text{m}$ の粒径のセラミックス粉末を得た。

ターゲット金属ホルダとして直径 6 インチの銅製プレーナを用い、その外表面を Al_2O_3 砥粒を用いて、サンドブラストにより表面を荒らし粗面の状態にした。

次にNi-A1（重量比8：2）の合金粉末を還元下のプラズマ溶射（メトコ溶射機を使用）し、膜厚50 μ mのアンダーコートA層を施した。この還元下のプラズマ溶射は、プラズマガスにAr+H₂ガスを用い、42.5リットル/分の流量で700A、35kVのパワーで印加を行い1万～2万℃のAr+H₂ガスプラズマによりNi-A1の合金粉末を瞬時に加熱し、ガスとともにターゲット金属ホルダ上に輸送し、そこで凝集させて行った。被膜はプラズマ溶射ガンを左右上下に動かす操作を何度も繰り返して形成した。

次にTi金属粉末を用い、上記同様のプラズマ溶射をし、50 μ mの厚みのアンダーコートB層を形成した。さらに前述のセラミックス粉末を用いて、同様の還元下のプラズマ溶射法により最終厚み5mmのセラミックス層を形成した。

得られたターゲットのセラミックス層を金属基体から切り出し、密度、比抵抗を測定した。また、得られたセラミックス層をメノウ乳鉢で粉碎し、空気中で1100℃に加熱し、その重量増加を測定した。この空気中での加熱後には粉末が完全に酸化したTiO₂になっているとして、その重量増加分からセラミックス層の酸素含有量を求めた。これらの結果を表4に示す。

【表4】

	密度g/cc	比抵抗 Ω cm	TiO _x のx
実施例17	4.07	0.33	1.93

【実施例18～21】

実施例17のターゲットをマグネトロンスパッタリング装置に取り付けて、スパッタリングガス中のO₂割合を表5に示すように変化させて、TiO₂膜の成膜を行った。スパッタリングガスには、ArまたはArとO₂の混合ガスを用いた。このときの条件は投入電力：DC1kW、背圧：1 \times 10⁻³Torr、スパッタリング圧力：2 \times 10⁻³Torrで行った。基板にはソーダライムガラスを用い、基板には意図的な加熱は特に行わなかった。膜厚は約100nmとなるように行った。スパッタリング中の放電はきわめて安定しておりDCスパッタリン

グでも安定して成膜できた。

成膜後、エリブソメータ（用いた光の波長は633nm）で膜の屈折率を測定した。表5に、成膜速度および膜の屈折率を示す。得られた膜はすべて透明で膜の光吸収はなかった。

【表5】

	ターゲット	スパッタリング ガス中の酸素割合 (%)	成膜速度 (nm/分)	屈折率
実施例18	TiO _x	0	60	2.4
実施例19	TiO _x	10	30	2.4
実施例20	TiO _x	20	20	2.4
実施例21	TiO _x	30	10	2.4

【実施例22～25】

市販されている高純度のTiO₂粉末と、添加物として表6に示す酸化物粉末を準備し、表6に示す添加量で混合した。これらの粉末から、実施例17と同様の操作を経て、セラミックス粉末を得て、さらに、実施例17と同様にしてブラズマ溶射を行い、5mmのセラミックス層を有するターゲットを得た。得られたセラミックス層の密度、比抵抗の測定結果を表6に示す。

また、これらのターゲット材となるセラミックス層の一部を酸溶解またはアルカリ溶融して、水溶液を調製し、ICP装置で焼結体の組成を分析した結果、混合粉末の仕込組成と焼結体の組成はほぼ一致していることを確認できた。

また、得られたターゲットについて、実施例18～21と同様にして、TiO₂膜の成膜を行った。スパッタリング中の放電はきわめて安定しておりDCスパッタリングでも安定して成膜できた。成膜速度および膜の屈折率は実施例18～21と同様で、得られた膜はすべて透明で膜の光吸収はなかった。

【表6】

実施例	添加物	添加物の 添加量 (重量%)	焼結体 の密度 (g/cc)	焼結体の 比抵抗 (Ω cm)
22	Cr_2O_3	20	4.30	0.62
23	CeO_2	20	4.41	0.61
24	Al_2O_3	5	4.09	0.22
25	SiO_2	5	4.01	0.15

[実施例26]

実施例17における、ターゲット金属ホルダとして直径6インチの銅製プレーナを用い、その外表面を Al_2O_3 砥粒を用いて、サンドブラストにより表面を荒らし粗面の状態にしたことに代えて、内径50.5mm×外径67.5mm×長さ406mmの銅製円筒状ターゲットホルダを旋盤に取り付け、その外表面側をネジ状に加工し、さらに、 Al_2O_3 砥粒を用いて、サンドブラストにより表面を荒らし粗面の状態にした以外は実施例1と同様にしてターゲットを作製した。そして、実施例17同様に、ターゲットのセラミックス層の密度、比抵抗、酸素含有量を測定した。結果は実施例17と同じであった。

[実施例27]

実施例18～21におけるターゲットを実施例26のターゲットとした他は実施例18～21と同様にして TiO_2 膜の成膜を行った。

スパッタリング中の放電はきわめて安定しておりDCスパッタリングでも安定して成膜ができた。また、得られた膜はすべて透明で膜の光吸収はなかった。

成膜速度、膜の屈折率は、実施例18～21と同様であった。

[実施例28]

実施例17において、得られたセラミックス粉末を不活性雰囲気で1000℃で熱処理して還元させた粉末を準備し、セラミックス層を水プラズマ溶射で形成した以外は実施例17と同様にしてターゲットを得た。

得られたターゲットのセラミックス層の密度、比抵抗は実施例 17 と同じであった。また、実施例 17 と同様にして、酸素含有量を調べた結果、実施例 17 と同様であった。この時のターゲットのセラミックス層を 5 mm 厚とした場合のセラミックス層形成時間を表 7 に実施例 17 と比較して示す。

【表 7】

	セラミックス層 形成時間 (時間)
実施例 17	2.5
実施例 28	0.3

産業上の利用の可能性

本発明のスパッタリングターゲットを用いることにより、高屈折率を有する透明膜を DC スパッタリング法により、高速度で成膜できる。また、本発明のターゲットはスパッタリング雰囲気中の酸素分圧を少なくできるのでアーキング等の異常放電を少なくできるという効果も有する。したがって、本発明のターゲットを用いることにより、高屈折率の膜が高速度にしかも安定して生産できる。

また本発明の製造方法によるターゲットは均質で高密度であり熱衝撃にも強く、また、本発明の製造方法によれば、従来のような成形、焼成、加工、ボンディングなどの工程も必要とせず容易に任意の形状のターゲットを製造できる。

さらに本発明のスパッタリングターゲットは、使用後消費した部分に、同組成の新しいターゲット材の溶射粉末をプラズマ溶射することによりターゲットを再生でき、経済的にも有用である。

また、Ti 系の MO_x の場合には、光触媒機能が期待され、ガラスおよびプラスチック等のガラス以外の基体表面に、抗菌性、防汚性、流滴性などを付与する膜を高速で形成することが可能である。

本発明のスパッタリングターゲットを用いれば、スパッタリング時の冷却効果

も高くスパッタリングパワーを高くしても、ターゲットの亀裂や破損がないため、低温で安定して高速成膜が可能となり、表示素子、C R T等はもとより、建築用、自動車用等の大面積ガラスの生産性が著しく向上する。

また、ターゲットからの輻射熱の影響を受けやすいプラスチック等の基体に対しても、基体へのダメージがなく高速成膜できる。

請 求 の 範 囲

1. 基体と、基体上に形成されたターゲット材とからなるスパッタリングターゲットにおいて、ターゲット材は、化学式 MO_x で表される金属酸化物を主成分とし、 MO_x は化学量論的組成より酸素が不足している金属酸化物であって、 M は Ti 、 Nb 、 Ta 、 Mo 、 W 、 Zr および Hf からなる群から選ばれる少なくとも1種の金属であることを特徴とするスパッタリングターゲット。
2. 前記 MO_x は、 M が Nb および/または Ta であって、 x の範囲が $2 < x < 2.5$ であることを特徴とする請求項1のスパッタリングターゲット。
3. 前記 MO_x は、 M が Mo および/または W であって、 x の範囲が $2 < x < 3$ であることを特徴とする請求項1のスパッタリングターゲット。
4. 前記 MO_x は、 M が Ti 、 Zr および Hf からなる群から選ばれる少なくとも1種の金属であって、 x の範囲が $1 < x < 2$ であることを特徴とする請求項1のスパッタリングターゲット。
5. ターゲット材の室温での比抵抗値が $10 \Omega \text{ cm}$ 以下である請求項1～4いずれか1項のスパッタリングターゲット。
6. 基体上に、金属または合金からなるアンダーコートが形成され、アンダーコート上にターゲット材となるセラミックス層が形成されたスパッタリングターゲットの製造方法において、ターゲット材となるセラミックス層として、セラミックス粉末を還元雰囲気下の高温プラズマガス中で、半熔融状態にしつつ、このガスによりアンダーコート上に輸送して付着させるプラズマ溶射により形成し、ターゲット材として、化学式 MO_x で表される金属酸化物を主成分とし、 MO_x は化学量論的組成より酸素が不足している金属酸化物であって、 M は Ti 、 Nb 、 Ta 、 Mo 、 W 、 Zr および Hf からなる群から選ばれる少なくとも1種の金属であるターゲット材を用いることを特徴とするスパッタリングターゲットの製造方法。
7. 前記アンダーコートとして、セラミックス層の熱膨張係数と基体の熱膨張係数との中間の熱膨張係数を有する層および/またはセラミックス層の熱膨張係数に近い熱膨張係数を有する層を用いる請求項6のスパッタリングターゲットの製造方法。

8. プラズマ溶射は水プラズマ溶射である請求項6のスパッタリングターゲットの製造方法。
9. 基体として、円筒状の基体を用いる請求項6のスパッタリングターゲットの製造方法。
10. 基体として、表面を荒らした基体を用いる請求項6のスパッタリングターゲットの製造方法。
11. スパッタリング法により高屈折率膜を形成する方法において、スパッタリングターゲットとして、請求項1～5いずれか1項のスパッタリングターゲットを用いることを特徴とする高屈折率膜の形成方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP96/00767

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ C23C14/34, C23C14/38

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁶ C23C14/34, C23C14/38

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926 - 1996
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971 - 1996
Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994 - 1996

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 6-330297, A (Vacuum Metallurgical Co., Ltd.), November 29, 1994 (29. 11. 94) (Family: none)	1 - 11
Y	JP, 4-276066, A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), October 1, 1992 (01. 10. 92) (Family: none)	1 - 11
Y	JP, 5-214525, A (Asahi Glass Co., Ltd.), August 24, 1993 (24. 08. 93) (Family: none)	6 - 10
Y	JP, 62-161945, A (Tosoh Corp., Osaka Fuji Kogyo K.K.), July 17, 1987 (17. 07. 87) (Family: none)	8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

June 18, 1996 (18. 06. 96)

Date of mailing of the international search report

June 25, 1996 (25. 06. 96)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

C23C 14/34 . C23C 14/38

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

C23C 14/34 . C23C 14/38

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-1996年

日本国登録実用新案公報 1994-1996年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 6-330297, A, (真空冶金株式会社) 29. 11月. 1994 (29. 11. 94) (ファミリーなし)	1-11
Y	JP, 4-276066, A, (松下電器産業株式会社) 1. 10月. 1992 (01. 10. 92) (ファミリーなし)	1-11
Y	JP, 5-214525, A, (旭硝子株式会社) 24. 8月. 1993 (24. 08. 93) (ファミリーなし)	6-10
Y	JP, 62-161945, A, (東洋曹達工業株式会社 & 大阪富士工業株式会社) 17. 7月. 1987 (17. 07. 87) (ファミリーなし)	8

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18. 06. 96

国際調査報告の発送日

25.06.96

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小川 進

4K

8414

電話番号 03-3581-1101 内線 3435